

533,546

Rec'd PCT/PT 02 MAY 2005

10/533546

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

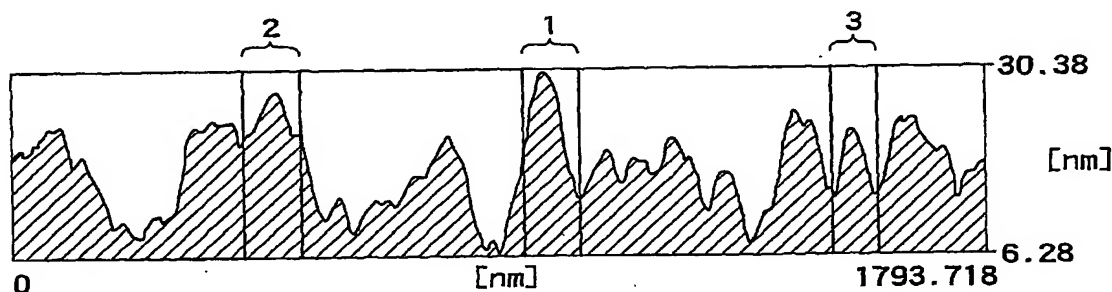
(10) 国際公開番号
WO 2004/040035 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 18/44 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013837 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 櫻井 晃 (SAKURAI, Akira) [JP/JP]; 〒350-0214 埼玉県 坂戸市 千代田 5-1-4 株式会社アドバンス内 Saitama (JP). 戸ヶ崎 淳一 (TOGASAKI, Junichi) [JP/JP]; 〒370-0612 群馬県 邑楽郡 邑楽町新中野123-2 オーラ産業株式会社内 Gunma (JP).
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 29 日 (29.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-319580 2002 年 11 月 1 日 (01.11.2002) JP (74) 代理人: 西脇 民雄, 外 (NISHIWAKI, Tamio et al.); 〒104-0061 東京都 中央区 銀座7丁目9番15号 銀座ガスホールビル3階 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社アドバンス (ADVANCE COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒350-0214 埼玉県 坂戸市 千代田5-1-4 Saitama (JP). オーラ産業株式会社 (OHRA SANGYO CO. LTD.) [JP/JP]; 〒370-0612 群馬県 邑楽郡 邑楽町新中野123-2 Gunma (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING THIN SILVER MIRROR FILM, AND METHOD FOR FORMING COATING FILM COMPRISING THIN SILVER MIRROR FILM

(54) 発明の名称: 銀鏡薄膜の形成方法、及び該銀鏡薄膜を含む塗膜の形成方法



(57) Abstract: A method for forming a thin silver mirror film on the surface of an article to be coated, which comprises using three types of treating agent solutions of an ammoniacal aqueous silver salt solution (I), an aqueous caustic soda solution (IIa) and an aqueous solution of a reducing agent based on a carbohydrate such as grape sugar (fruit sugar) (IIb), and, mixing the aqueous caustic soda solution (IIa) and the aqueous solution of the reducing agent (IIb) and spraying, immediately after the above mixing, the mixed fluid and the ammoniacal aqueous silver salt solution (I) respectively and simultaneously to the article to be coated, or mixing the above mixed fluid (II) and the ammoniacal aqueous silver salt solution (I) just prior to a spray nozzle and spraying the resultant mixed fluid (III) to the article to be coated, to precipitate silver through a silver mirror reaction, thereby forming a thin silver mirror film, for example, having a thickness in the range of 0.01 to 0.03 μ m.

(57) 要約: 被塗装物の表面に銀鏡薄膜を付与するに際して、アンモニア性銀塩水溶液 (I)、苛性ソーダ水溶液 (IIa) 及びブドウ糖 (果糖) などの炭水化物系の還元剤水溶液 (IIb) の三液からなる銀鏡反応処理剤溶液を用い、前記苛性ソーダ水溶液 (IIa) 及び前記還元剤水溶液 (IIb) を混合した後直ちに該混合液を前記アンモニア性銀塩水溶液 (I) と共に被塗装物にそれぞれ同時に噴霧するか、前記混合液 (II) と前記アンモニア性銀塩水溶液 (I) とを噴霧ノズルの直前で混合して混合液 (III) を被塗装物に噴霧して銀鏡反応により銀を析出させて、例えば、厚み 0.01 ~ 0.03 μ m 程度の範囲内の銀鏡薄膜を形成する。

WO 2004/040035 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

銀鏡薄膜の形成方法、及び該銀鏡薄膜を含む塗膜の形成方法

技術分野

本発明は、樹脂成形品などの被塗装物の表面に銀鏡薄膜を形成する銀鏡薄膜の形成方法、及び該銀鏡薄膜を含む塗膜の形成方法に関する。

従来技術

従来、自動車や家電部品等の樹脂成形品の表面に金属めっきを施して金属光沢を付与することが広く行われている。

例えば、ABS樹脂のメッキ法はすでに確立されている。このメッキ法によれば、ABS樹脂成形品について、硫酸を含むエッチング溶液により表面に微細な小穴が形成され、塩化錫 SnCl_2 の水溶液にてセンシタイジング処理が行われ、塩化パラジウム PdCl_2 の水溶液中に浸漬してアクチベーティング処理が行われ、化学Niメッキを行うことにより導電化され、ついで電気メッキにより銅、ニッケル、クロムメッキ処理が行われている。

しかしながら、一般的なメッキ処理を伴う塗装方法は、めっき廃液の処理を厳格に管理する必要があるという問題があり、将来を見据えた塗装ラインの拡充は望まれない。

近年、銀鏡反応を利用した被塗装物に金属光沢を付与する方法が提案されている（例えば、特開2001-46958号公報参照）。該公報には、樹脂成形品の表面に金属光沢を有する塗膜の形成方法が開示されている。この金属光沢を有する塗膜の形成方法においては、樹脂製被塗装物の表面に金属を含むベース溶液が吹き付けられ、この表面に銀イオンなどの金属イオンを含む水溶液（A）と還元剤を含む水溶液（B）とを同時に吹き付け、銀鏡反応により金属イオンを還元して金属を析出した後、純水にて余剰分を水洗し、水酸化ナトリウムなどの特定の定着剤を吹き付けた後にクリア塗装が行われている。

ここで、金属イオンを含む水溶液（A）としては、濃度0.1%～15%の

アンモニア性硝酸銀水溶液が用いられている。

また、塩化第一錫とパラジウムなどの貴金属塩を含む活性化処理材をスプレー法で吹き付けることによって活性化処理を施し、また、金属塩含有溶液と還元剤含有溶液からなる銀鏡反応処理剤を、それぞれスプレー法により同時的に吹き付ける銀面の形成方法も知られている（例えば、特開平11-335858号公報参照）。

ここで、硝酸銀の水溶液にアンモニアを加えた溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて所定濃度の金属塩含有溶液が調製され、次に、酒石酸とグルコースの水溶液にホルマリンを加えて還元剤含有溶液が調製され、両溶液からなる銀鏡反応処理材がそれぞれ別々に圧送タンクに収容される。これらの両溶液は、双頭ガンやダブルガン等によって同時的に吹き付けて使用される。

そして、その公報には、銀面に透明クリア塗料又は透明着色塗料をスプレー法によって塗布することによって、あたかも着色光沢メッキを施したような高級感のある装飾品が得られることが開示されている。

近年、デザインの多様化に対応し、また、商品の差別化を図るために外見上の質を向上させ、市場において優位性を与える装飾技術が活発化しつつある。このような状況下で、透明ないし半透明な光線透過性材料を母材としてその表面に光線透過性の金属薄膜を施すことにより、外観上は金属外観を呈しながら光線も透過させることのできる透光性メッキ製品が着目されつつある。

しかしながら、このような透光性メッキ製品に施される金属薄膜は、光線を透過するのに十分に薄い薄膜を形成する必要性から専ら真空蒸着法やスパッタリング法などの乾式メッキ法が採用されているが、これらの乾式メッキ法は設備費が嵩むという問題がある。また、電気メッキは、環境問題を配慮すれば採用を控えたい手段である。

一方、従来提案されている銀鏡反応を利用した装飾品の製造方法で光線を透過するに十分に薄い銀薄膜を形成すると、得られた銀薄膜に着色が顕われたり、また、得られた銀薄膜の銀同士が剥離するなどして耐久性が悪く、それ故、特に耐熱性・耐候性が要求される自動車部品等の表面処理に適用することが困難となるという問題点があった。

発明の開示

そこで、本発明の目的は、着色や変色が起こらず、かつ、塗膜を形成させた場合にも耐久性の良好な銀鏡薄膜を形成する銀鏡薄膜の形成方法、及び該銀鏡薄膜を含む塗膜の形成方法を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、環境に優しい銀鏡薄膜の形成方法を提供することにある。

本発明者等の研究によれば、従来の銀鏡反応を利用した塗膜の形成方法は、銀鏡反応により得られた金属膜に必要な反射特性を保持させるために $1\mu\text{m}$ 程度以上の厚みの銀鏡薄膜を付与させるのが通常であるが、この様に厚膜を形成すると、変色したり、また、銀薄膜自身の層間剥離が生起して、結果としてどのような塗膜を付与しても、銀層の層間剥離が生起すると塗膜の耐久性が低下することが認められた。

そこで、本発明者等は銀鏡薄膜の厚みを、例えば、 $0.01\mu\text{m}\sim 0.03\mu\text{m}$ 程度に薄くした塗膜について、種々検討したところ、銀鏡反応処理液として、一般的には二液で用いられる処理液を三液とし、所定のタイミングで三液を混合して用いることにより、上記の問題が解決できることが判った。

また、このようにして形成された金属薄膜は、見かけ上、電気メッキで得られたメッキ膜と同程度以上の光沢と耐久性とを備え、透光性樹脂塗膜を付与することにより得られた透光性塗膜の耐久性が極めて良好となり、耐熱性や耐候性が要求される自動車部品等の表面処理に適用することができることが判った。

また、本発明者は、このようにして形成された銀鏡薄膜は、ナトリウムなどの不純物が実質的に含まれないことを確認した一方で、耐久性の悪い塗膜では、ナトリウムなどの不純物が検出されていることを確認した。

すなわち、本発明の第一の面によれば、被塗装物の表面に銀鏡薄膜を付与するに際して、アンモニア性銀塩水溶液（I）、苛性ソーダ水溶液（II a）及び、例えば、ブドウ糖（果糖）などの糖系又は炭水化物系の還元剤水溶液（II b）の三液からなる銀鏡反応処理剤溶液を用い、前記苛性ソーダ水溶液（II a）及び前記還元剤水溶液（II b）を混合した後直ちに該混合液を前記アンモニア性

銀塩水溶液（Ⅰ）と共に被塗装物にそれぞれ同時に噴霧して銀鏡反応により銀を析出させて銀鏡薄膜を形成することを特徴とする銀鏡薄膜の形成方法が提供される。

ここで、前記混合液（Ⅱ）と前記アンモニア性銀塩水溶液（Ⅰ）とを噴霧ノズルの直前で混合して混合液（Ⅲ）を被塗装物に噴霧するなどして、前記混合液（Ⅱ）と前記アンモニア性銀塩水溶液（Ⅰ）とを混合後に直ちに被塗装物に付与して銀鏡反応により銀を析出させてもよい。

混合液（Ⅱ）をアンモニア性銀塩水溶液（Ⅰ）と共に被塗装物にそれぞれ同時に噴霧するばあいには、霧の状態では塗布面上で拡散して混合液（Ⅱ）とアンモニア性銀塩水溶液（Ⅰ）とが混合されて銀鏡反応に供される。

これにより、例えば厚み $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 程度の範囲内の均一かつ良好な銀鏡薄膜を形成することができる。

一実施例では、アンモニア性銀塩水溶液（Ⅰ）として硝酸銀に代えて炭酸銀を用いることもできる。

また、本発明の第二の面によれば、被塗装物の表面に上記の銀鏡薄膜を形成する工程と、該銀鏡薄膜の上に透光性樹脂塗膜を付与する工程とを含むことを特徴とする塗膜の形成方法が提供される。

また、本発明の第三の面によれば、被塗装物の表面にプライマ樹脂層を付与する工程と、該プライマ樹脂層の表面に上記の銀鏡薄膜の形成方法により銀鏡薄膜を形成する工程と、該銀鏡薄膜の上に透光性樹脂塗膜を付与する工程とを含むことを特徴とする塗膜の形成方法が提供される。

このプライマ樹脂層と透光性樹脂塗膜とを形成する塗料は実質的に同一の樹脂成分を含むことが好ましい。

また、第四の面によれば、被塗装物の表面にナトリウムを実質的に含まない銀鏡薄膜とこの銀鏡薄膜の上面に付与された透光性樹脂塗膜とを含む銀鏡薄膜を含む塗膜が形成される。

このように銀鏡薄膜を形成する工程で、ナトリウムなどの不純物を含まない銀鏡薄膜を形成することにより、その上に透光性樹脂塗膜を付与した場合に、この塗膜の耐久性が著しく向上する。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る銀鏡薄膜の SPM 測定結果であり、銀鏡薄膜の表面の凹凸形状を測定した結果を示す図である。

図 2 は、図 1 の測定のプロファイル表示を表す図である。

図 3 は、比較例に係る銀鏡薄膜の SPM 測定結果であり、銀鏡薄膜の表面の凹凸形状を測定した結果を示す図である。

図 4 は、図 3 の測定のプロファイル表示を表す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態に係る銀鏡薄膜の形成方法及びそれに用いる銀鏡反応処理剤につき、図面を参照して詳細に説明する。

まず、本発明の銀鏡薄膜の形成方法では、被塗装物の表面に銀鏡薄膜を付与するに際して、アンモニア性銀塩水溶液（I）、苛性ソーダ水溶液（II a）及びブドウ糖（果糖）などの炭水化物系の還元剤水溶液（II b）の三液が用意される。

被塗装物としては有機又は無機の各種材料が例示され、例えば、セラミック、金属、合成樹脂などのいわゆる無電解メッキによりメッキできるものであれば何でも用いることができる。この中で、本発明の一つの特徴である透光性塗膜を有効に発揮するには、被塗装物としては光線透過性を有することが好ましい。

好ましい合成樹脂としては、ポリカーボネート系樹脂、ABS 系樹脂、アクリル系樹脂などが例示される。また、無機材料としては、アルミニウム、ステンレスなどが例示される。カーボングラファイトエポキシなどの複合材料であってもよい。

本発明においてアンモニア性銀塩水溶液（I）は還元剤と反応されて銀を析出するものであり、適宜の銀塩をアンモニアで溶かした水溶液である。代表的なアンモニア性銀塩水溶液（I）としては、例えば、アンモニア性炭酸銀水溶液やアンモニア性硝酸銀水溶液が例示される。このようなアンモニア性銀塩水溶液は、所定量の純水に所定量の銀塩を溶解させ、さらに所定量のアンモニア

(NH_4OH)を加えて調整されるのが好ましい。この水溶液(I)の一般的な調製法では硝酸銀をアンモニアに溶解して硝酸銀アンモニア溶液とし、この硝酸銀アンモニア溶液を所望の量の純水で希釈している。溶液の調製の順序を変えることによっても銀鏡薄膜の厚みを薄くした場合には、銀鏡薄膜の性能に影響があることを本発明者らは見いだしている。硝酸銀をアンモニアに溶解させて硝酸銀アンモニア溶液とし、これを純水で希釈するという従来の通常の手法では十分な効果を得ることが困難である。

この水溶液(I)の濃度は、希薄であることが好ましい。その水溶液(I)の濃度は、例えば、銀濃度で0.1~2質量%の範囲内、更に好ましくは、0.5~1.0質量%の範囲内である。モル濃度で表せば、10~200ミリモル/リットル、好ましくは40~100ミリモル/リットルである。このアンモニア性銀塩水溶液(I)は通常、遮光して25°C以下、好ましくは20°C以下の冷暗所に貯蔵される。

用いられる銀塩に制限はないが、硝酸銀を用いた場合には最も反応性が良好で耐久性の銀塩薄膜を作製するのが容易となる。ここで、硝酸銀を用いる場合には、廃液中の窒素酸化物が多くなるので、下水道に廃液を排出するには、適宜の手法により脱窒処理を施す必要がある。簡易には、バクテリアで廃液を分解して下水道法で規定されている窒素酸化物の濃度の上限である120ppm以下として排出させることができる。

一方、炭酸銀を用いる実施例の場合には、反応性は劣るが、本発明に従う三種類の溶液を注意深く管理すれば、良好な薄膜を得ることができる。この炭酸銀を用いる場合には、廃液中の窒素濃度が高くなるという問題点はなく、環境に優しいという特徴を備えている。

苛性ソーダ水溶液(IIa)は、所定量の苛性ソーダを純水に溶解させることにより得られる。この溶液の濃度は、同様に希薄であり、例えば、苛性ソーダ濃度で0.1~5質量%の範囲内、更に好ましくは1.0~2.0質量%の範囲内である。

また、還元剤水溶液(IIb)は、ブドウ糖、果糖、ホルマリン(ホルムアルデヒド)などの炭水化物系還元剤の所定量を純水に溶解させたものであり、ア

ンモニア性銀塩水溶液（I）に含まれる銀イオンを還元させて銀を析出させることのできる還元剤を含有する溶液である。ここで、還元剤としてのブドウ糖、果糖等の糖系または炭水化物系の還元剤は、ホルマリンなどに比べれば、環境にやさしい還元剤である。この還元剤の濃度は、銀を析出できる濃度で有ればとくには限定されない。通常、1～10質量%の範囲内から付与される銀の濃度に応じて適宜選択される。

このように調整された各水溶液は25°C以下、好ましくは20°C以下の冷暗所で遮光して貯蔵できるが、苛性ソーダ水溶液（IIa）と還元剤水溶液（IIb）とは使用の直前に混合した混合液（II）として使用される。この点、苛性ソーダ水溶液（IIa）は還元剤水溶液（IIb）の還元剤としての性能を引き出す役割（スタート作用）を担うので、本発明においては、必ず、使用の直前に混合する必要がある。

予め混合して貯蔵されている場合には、混合液（II）の成分組成が同一でも所望の良好な金属薄膜を得ることが困難となる。また、配合の順番が異なる場合にも混合液（II）の成分組成が同一でも所望の良好な金属薄膜を得ることが困難となる。とくに貯蔵時に25°Cを超える高温にさらされると良好な金属薄膜を得ることが困難となる。

例えば、予め混合して長時間放置した混合液（II）では、液の各成分同志が反応するためか、日ごとに混合液（II）が黄味を帯びてくる。また、苛性ソーダ水溶液に所定量のブドウ糖を溶解させた従来の混合液では、日時の経過に従って溶液が反応して黄色くなる。そして、このような黄色を帯びた混合液（II）を用いて得られた銀鏡薄膜は耐久性が悪い。ここで、この耐久性は、銀膜の欠落、銀粒子の剥離などとして観察される。

以上により得られた混合液（II）は、アンモニア性銀塩水溶液（I）と共に被塗装物にそれぞれ同時に噴霧される。別々のノズル又は双頭ガンなどにより被塗布物の表面に同時に噴霧されることにより、両液（I）及び（II）は、略均一に混合されて適度な還元反応により銀粒子が析出する。ノズルの直前で両液（I）及び（II）を混合して混合液（III）を形成できれば、この混合液（III）を単一ノズルから被塗装物に噴霧してもよい。いずれの場合も塗布量を調整す

ることにより、厚みを約 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の範囲内の銀鏡薄膜を形成することができる。

被塗布物が立体的である場合、その側面にも同時に噴霧する。即ち、被塗布物の塗装面には全体にわたって一挙に噴霧して塗装するのがよい。本発明で用いられる溶液（I）、（II）は濃度が薄いので、その分反応速度が遅くなることが懸念されるが、全体にわたって一挙に噴霧することにより、例えば、エッジ部分でも乾いて反応が早くなることにより、茶褐色になることを抑えることができる。この場合、エッジ部分などの未反応液体が溜まりやすい部分でも全体に亘って一挙に噴霧することにより、液溜まりを生ぜずに、結果として銀鏡薄膜の色が茶褐色に成るのを防止することができる。

以上のようにして得られた被塗装物の表面には厚みが約 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の耐久性の良い、また、良好な光沢を備える銀鏡薄膜が形成される。

本発明に係る透光性塗膜の製造方法においては、この銀鏡薄膜の上に透光性の塗膜（以下、透光性塗膜又はクリア層という。）が付与される。透光性塗膜は、銀鏡薄膜の特性を損ねなければ、特に限定はない。例えば、アクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、等のクリア塗装をスプレー法により塗布すればよい。これらの樹脂塗料には、銀鏡薄膜の特性を損ねない範囲で適宜の量の染料を入れることにより色つけを行うこともできる。

このクリア層の厚みは、特に制限がなく、銀鏡薄膜の上に形成されて平滑性が付与できる程度の厚みがよい。銀鏡薄膜は、表面に微細な凹凸を備えているので、その凹凸を平滑化させるのがよい。通常この厚みは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ あればよい。

本発明においては、被塗装物として、予め表面にプライマ樹脂層を付与したものをを用いる。

プライマ樹脂層の厚さには制限はないが、通常 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、プライマ樹脂層を付与する条件については特に制限はなく、一般的な塗布方法がそのまま採用することができる。プライマ処理後は、直接手で触れたりするとその跡が残るので、触れてはならない。

本発明に係る銀鏡薄膜は、プライマ樹脂層を付与した被塗装物を用いること

により、銀鏡薄膜の耐久性が飛躍的に向上される。例えば、プライマ工程を付与しない場合と比較して、このプライマ工程を適切に行った場合には、ピーリング（剥離）強度が約 8 倍に増大される。このようなピーリング強度を与えるプライマとしては、クリア層に付与される塗料と同一なものが例示され、例えば、アクリル樹脂系、ウレタン樹脂系、等のプライマでありスプレー法により塗布される。

この原因は定かではないが、本発明においては、銀鏡薄膜の膜厚が十分に薄いので、人の目において光を反射して光沢を得るには十分に均一であるが、微視的には微細な凹凸を備えて、クリア層に付与される樹脂との間で強固な接着力を発揮して銀鏡薄膜の耐久性を向上させているのではないかと推定される。この点、銀鏡薄膜は、平均厚み $0.005 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは、 $0.01 \sim 0.05 \mu\text{m}$ の範囲、特に好ましくは $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ の範囲内に制御されることがよい。この平均厚みが薄いと十分な光沢を得ることが困難となる。一方、この平均厚みが厚いと透光性樹脂塗膜の耐久性が不十分となる。

また、この薄膜は、平均厚みに対して大きな凹凸を備えることが好ましい。ここで、平均厚みとは、微細な凹凸を平均化した場合の厚みであり、大きな凹凸とは、後述の実施例で明らかになるように平均厚みが例えば、 20 nm である場合に、 20 nm よりも大きな最大高低差を有することである。銀鏡薄膜をこのように施工することによりピーリング強度が約 4 - 5 倍増大される。

また、本発明においては、最適なプライマ樹脂層に用いた樹脂成分とクリア層に用いた樹脂成分とが実質的に同一の樹脂成分を含むことにより一層強固な透光性樹脂塗膜を与えることができる。これにより、透光性樹脂塗膜は、剥がれ難く密着力が高くなる。いわゆる、クリア層は銀鏡薄膜の凹凸に根を張ったようなアンカー効果が得られる。

なお、この銀鏡塗膜の形成前にはプライマ樹脂層を適宜の手法により活性化す活性化処理工程を含んでいるのが好ましい。

このようにして得られた銀鏡薄膜は、耐久性がよいので、例えば、素材がゴム系の材料などのように可撓性の材料であってもひび割れを生じることが少な

い。

また、この銀鏡薄膜は、銀面での反射が期待されるのみでなく、厚みが薄いので、光線を自由に透過させることができる。厚みが $0.1\mu\text{m}$ を超える場合には、一般的に光線は透過しない。このような薄膜にすることにより、赤外線も透過するので、透過性の被塗布物を用いれば、赤外線で作動する光センサーの前面板として利用することもできる。

以上、本発明の特徴を説明したが、本発明は常法に従う銀鏡塗装の工程を設けたことにより具体的な透光性塗膜を得ることができる。その一例について被塗装物としての選択された合成樹脂素材に透光性塗膜を形成する工程を順次説明する。

1) 脱脂工程イソプロパノール (IPA) またはその他のアルコール類が素材に則して選択され、防錆布などの繊維質材料 (布) を用いて脱脂が行われる。

2) エアーブロー工程

空気圧 $4 \pm 1\text{ Pa}$ 程度で素材をエアーブローすることにより糸ゴミ、粒子ゴミ、静電気などが除去される。

3) プライマ工程

塗膜厚が $20\mu\text{m}$ となるようにプライマが塗布される。このプライマ塗装は、樹脂製被塗装物の表面性状を整えるために行われる。

通常のABSのクロムメッキには、ブタジエン単位を酸によりエッチングした後塩化錫、パラジウムなどの活性化処理を行うが、プライマとして、例えば、変性アクリル系シリコーン塗料 (株式会社アドバンス社製) やアクリルウレタン系のプライマを選択することによりエッチング処理を行う必要がない。また、このプライマはクリア層にも使用される。

4) 乾燥工程

塗装後、適温 (例えば、 $40 \sim 80^\circ\text{C}$) に加温されて所定時間 (例えば、数十分～数時間) 乾燥されてプライマ塗装膜が硬化される。

5) 表面活性工程

表面活性剤を塗装面の全体にムラ無く吹き付ける。この場合、活性剤溶液が乾かないように塗ること、また、エッジ部分は最後に塗ることが重要である。

通常の活性剤は、例えば、金属（錫）を含むベース溶液が用いられる。

6) 水洗工程

活性剤溶液が乾かないうちに適度の水圧を付した純水にて余剰分を水洗する。

7) 銀鏡工程

塗装面の全体に両液（I）（II）を同時に、略均一に吹き付けるか、又は両液（I）及び（II）を混合後に直ちに塗布又は吹き付ける。

従来の銀鏡工程では、平面と縦面とがある立体物では、反応時間が異なることで、縦面2および平面1の割合で吹き付けていたが、本発明に従う場合には、塗装面の全体が略均一に所望の厚みの銀鏡薄膜が形成されるように噴霧される。これにより、液が乗りにくいエッジ部分も黒じみがでることなく、均一な良好な銀鏡薄膜を得ることができ、塗装面の全体で銀イオンが還元されて被塗装物表面に略均一に銀の薄膜が形成される。

8) 水洗工程

水にて余剰の液（I）、（II）を洗い流す。最終的には純水で洗浄する。

9) 液飛ばし工程

水分が逆戻りしないように、エアールで一方から箒で掃くように吹き飛ばす。

10) 乾燥工程

適宜の温度で乾燥させる。

11) クリア塗装工程

厚みが15 μm 程度になるようにクリア塗装を行う。適宜の着色料が主材に添加される。このクリア塗装工程のクリア層の乗りは、銀鏡工程の銀鏡薄膜の形成方法により大きく異なる。本発明に従う銀鏡工程に従う場合のみ、強固なクリア層が付与される。

以下、具体的な実施例により本発明の効果を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

純水20Lに硝酸銀 Ag_2NO_3 の200gを溶解し、次いで、アンモニア NH_4OH 1130gを加えてI液を調製し、純水20Lにブドウ糖（試薬1級）160gを溶解しIIa液を調製し、純水20Lに水酸化ナトリウム（試薬1級）

200 g を溶解し II b 液を調製した。各液は 20 ° C 以下の冷暗所で保管された。

試料として透光性のある樹脂製品として市販の ABS 樹脂薄板を用い、この試料（樹脂薄板）を、イソプロパノールを用いて脱脂処理し、ついで、表面に付着した糸くずや微粒子のゴミをエアブローにより除去した。

さらに、変性アクリル系シリコーン塗料（株式会社アドバンス社製）を空気圧 3 Pa で吹き付け、平均膜厚が 20 μ m のプライマ塗装を形成し、常温で 10 ~ 20 分程度放置後に 80 ° C で乾燥した。なお、この変性アクリル系シリコーン塗料（株式会社アドバンス社製）の配合割合は、主剤 3.50 g、硬化剤 2.5 g、シンナー 2.5 g、添加剤（硬化反応助剤）0.25 g であった。この変性アクリルシリコーン塗料にはイソシアナート基が含まれており、このイソシアナート基は、プライマ樹脂層の付与工程において重合反応が進行されてイソシアナート基が消費されているのが、波長 2270 cm^{-1} の赤外線スペクトルの測定により確認されている。

得られたプライマ塗装物の表面に、表面活性液（塩化スズ 20 g/L、塩化パラジウム 10 g/L、塩化水素 70 g/L）を、エアガンを用いて全体が濡れるまで噴霧した後、水を噴霧することにより、表面活性液を洗い流して被塗装物とした。

予め調製されている上記の II a 液及び II b 液の当量を混合後、直ちにノズルが二つある塗装機（双頭ガン）に I 液と共に充填し、噴霧塗装を開始した。このとき、各ノズルから噴出される各液（I 液及び II 液）の量は等量であり、各液は被塗装物の表面で均一に混合されるようにムラ無く均一に噴霧された。この噴霧に当たっての空気圧は、1.5 Pa とし、噴霧時間は 2 分間である。

なお、この塗装機（双頭ガン）は、薬液の保存容器及びパイプなどは全て薬液と反応しないもので構成する必要があり、デュラコンなどの樹脂コーティングを施したものがよい。

噴霧後、水洗し、各液の余剰分を除去し、エアー（空気圧 4 Pa）により水分が除去され、65 ° C で 10 ~ 20 分の条件で乾燥された。200 倍の光学顕微鏡で観察したところ表面の平滑性が良好であり、かつ、端部分にも銀膜の

脱落（剥がれ）は認められなかった。

最後に、変性アクリルシリコーン系塗料（株式会社アドバンス社製）を平均塗膜の厚みが $15\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ となるように空気圧 $3\ \text{Pa}$ で吹き付けてクリア塗装を行った。

このものは、金属外観を有するが、処理前の試料と比較して、 $40 \sim 70\%$ 程度の光透過度を有するものであった。

廃液は、日本ソーダ社製の酸素・微生物製剤（商品名ミケダンAD）を添加した好気条件に維持することにより下水法で規定される窒素酸化物を分解することが確認され、廃液をそのまま下水道に排出することができる。

なお、本剤には $1\ \text{g}$ 中に 10 億個以上の好気性菌（酸素産生およびフロック形成菌）と培養過程で産生された諸酵素（アミラーゼ、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等）が配合されており、各酵素の働きにより排水中の有機物が分解され、好気性菌および活性汚泥細菌の増殖を助け、また、本剤に含まれる好気性菌の働きによりフロック形態が改善され、活性汚泥微生物の生活環境が改善される。

比較例 1

比較の為に II a 液及び II b 液の両液を混合して貯蔵した液又は成分が同一である液の所定量を用いて実施例 1 と同様にして噴霧して銀鏡薄膜を得た。この場合の II 液は、黄味を帯びており、得られた銀鏡薄膜はきれいな銀膜ができずに銀膜が黒くなった。また得られた銀鏡薄膜を水洗し、空気圧 $4\ \text{Pa}$ で水分を取り除いた。 200 倍の光学顕微鏡で観察したところ銀膜のほとんどが脱落していた。

各液の成分濃度を高めて同様に厚い銀鏡膜（例えば、膜厚が $0.1 \sim 0.3\ \mu\text{m}$ ）を形成したところ、均一にきれいな銀鏡膜を得ることができた。

これにより、銀鏡薄膜を形成する際に、従来の銀鏡液の濃度を下げただけでは、見かけ上の膜厚の制御は可能であるが、強固な銀鏡薄膜が得られないことが確認された。すなわち、銀鏡液は、成分及び濃度が同じでも、銀鏡薄膜の厚みを薄くする場合には、調製方法の差異により薄膜の形成に大きな差異が現れることが確認された。

ついで、銀鏡膜（例えば、膜厚が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ ）の上に、実施例 1 と同様にしてクリア層を付与させた。見かけ上実施例 1 と同程度の光沢の銀鏡塗膜を得ることができた。この銀鏡塗膜の光線透過性は乏しかった。

（ピーリング強度試験と考察）

実施例 1 及び比較例 1 の塗膜のピーリング試験を行ったところ、比較例 1 の塗膜では、 2.0 N/cm^2 であり、本発明に従う実施例 1 の塗膜では 9.8 N/cm^2 であった。即ち、銀鏡工程を本発明のとおり施工することによりピーリング強度が約 5 倍も増大されていた。

この原因を推定するために、比較例 1 及び実施例 1 で得られた銀鏡薄膜の表面の微細な立体形状をSPM（走査型プローブ顕微鏡）により測定した。結果を図 1～4、表 1、表 2 及び次に示す。なお、表 1 及び表 2 におけるクラスタ番号は、図 1 及び図 3 におけるクラスタ番号に対応している。

（比較例 1）

中心線平均粗さ： $1.226 \text{ E}+00 \text{ nm}$
最大高低差： $9.311 \text{ E}+00 \text{ nm}$
n 点平均粗さ： $4.480 \text{ E}+01 \text{ nm}$ （10 点）
測定長さ： $4.637 \text{ E}+02 \text{ nm}$
カットオフ値： $1.546 \text{ E}+02 \text{ nm}$
平均傾斜角： $8.034 \text{ E}+00^\circ$

（実施例 1）

中心線平均粗さ： $4.573 \text{ E}+00 \text{ nm}$
最大高低差： $2.406 \text{ E}+01 \text{ nm}$
n 点平均粗さ： $1.677 \text{ E}+01 \text{ nm}$ （10 点）
測定長さ： $1.780 \text{ E}+03 \text{ nm}$
カットオフ値： $5.932 \text{ E}+02 \text{ nm}$
平均傾斜角： $8.538 \text{ E}+00^\circ$

【表 1】

クラスタ 番号	Z1 [nm]	Z2 [nm]	高低差[nm]	距離 [nm]	角度差[°]
1	18.42664	13.68529	4.741349	105.3063	2.577965
2	21.16941	21.63342	0.464014	105.3063	0.252462
3	14.62138	13.93157	0.689629	84.24505	0.469012

【表 2】

クラスタ 番号	Z1 [nm]	Z2 [nm]	高低差[nm]	距離 [nm]	角度差[°]
4	15.63861	11.65954	3.979066	107.9163	2.111640
5	11.33027	10.87431	0.455966	64.93272	0.402332
6	13.16604	13.19344	0.027400	117.0618	0.013411

なお、比較例 1 に従う銀鏡薄膜は水洗することにより銀膜が剥離してしまうので、水洗前の試料で観察された。比較例 1 に従う銀鏡薄膜では、水平断面長さが 60～120 nm の範囲内であり、最大高低差は 9.3 nm であり、厚み方向の高さ（表面の凹凸）の低い銀のクラスターが厚み方向に析出形成されているのが観察された。

これに対して、本発明により得られた銀鏡薄膜では、水平断面長さが 80～110 nm（平均約 100 nm）の範囲内にあり、かつ、最大高低差 24 nm である厚み方向に高低差が大きい（凹凸が大きい）銀のクラスターが厚み方向に析出して形成されているのが観察された。このような微細、かつ、高低差の大きな凹凸構造がクリア層の塗膜（透光性塗膜）のピーリング強度の増大の原因と推定される。

また、比較例 1 に従う銀鏡薄膜では、ナトリウムなどの不純物が検出されているが、実施例に従う銀鏡薄膜ではこれらの不純物は観察されていない。これ

は、銀鏡処理液が不適切なために銀鏡薄膜中の銀のクラスター中に不純物としてのナトリウムが含まれ、これが銀鏡薄膜の強度を弱めていると推定された。

また、この推定は、銀鏡薄膜の上に透光性塗膜を付与した後に透光性塗膜を機械的に剥離後の表面をXPSで測定したところ、実施例に従う銀鏡薄膜では表面上に銀が多く析出しているのに対して、比較例に従う銀鏡薄膜ではナトリウムなどの不純物が多く検出されることから支持された。

実施例 2

実施例 1 において、I 液、II a 液、II b 液の 3 液を所定量混合後に直ちに単一のノズルを有するスプレーにて噴霧したところ、塗布面積が小さい場合には実施例 1 と同様に略均一の透光性塗膜を得ることができた。

実施例 3

各液の温度を $10^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させた場合の銀鏡薄膜は、液温が 25°C 以下に抑えてある場合には、比較的大面積を塗装しても良好な銀鏡薄膜が得られた。 25°C を超えると大面積の塗装では、均一な銀鏡薄膜を得るのが困難となり、一部が白濁したり、黒褐色を呈した。

これにより、塗装条件としては、大量生産する場合には、 25°C 以下の雰囲気下に管理された条件で塗装するのがよいことが確認された。

実施例 4

炭酸銀 Ag_2CO_3 の 200g を純水の 20L に溶解し、ついでアンモニア NH_4OH 1130g を加えて I 液を調製した。以後、実施例 1 と同様にして銀鏡薄膜及び透光性塗膜を形成させたところ、この透光性塗膜は光線透過性であり、かつ、ピーリング強度も十分であった。

このものは、廃水中に含まれる窒素分が少ないので、そのまま下水に流すことが可能であった。

発明の効果

以上説明したように、本発明によれば、着色や変色が起こらず、かつ、塗膜を形成させた場合にも耐久性の良好な銀鏡薄膜を形成する銀鏡薄膜の形成方法、及び該銀鏡薄膜を含む塗膜の形成方法を提供することができる。また、この銀鏡薄膜の形成方法、及び該銀鏡薄膜を含む塗膜の形成方法は、環境にも優しい

という、実用上有益な効果を発揮することができる。

請求の範囲

1. 銀鏡薄膜を被塗装物の表面に付与するに際して、アンモニア性銀塩水溶液（I）、苛性ソーダ水溶液（II a）及び還元剤水溶液（II b）の三液からなる銀鏡反応処理剤溶液を用い、

前記苛性ソーダ水溶液（II a）と前記還元剤水溶液（II b）とを混合してなる混合液（II）を前記アンモニア性銀塩水溶液（I）と共に被塗装物にそれぞれ同時に噴霧するか、前記混合液（II）と前記アンモニア性銀塩水溶液（I）とを混合してなる混合液（III）を被塗装物に付与して、銀鏡反応により銀を析出させ、銀鏡薄膜を形成することを特徴とする銀鏡薄膜の形成方法。

2. 前記アンモニア性銀塩水溶液（I）が、アンモニア性硝酸銀水溶液であることを特徴とする請求項1記載の銀鏡薄膜の形成方法。

3. 前記アンモニア性銀塩水溶液（I）が、アンモニア性炭酸銀水溶液であることを特徴とする請求項1記載の銀鏡薄膜の形成方法。

4. 前記アンモニア性銀塩水溶液（I）が、銀濃度で、0.5～2.0質量%の範囲内にあり、前記苛性ソーダ水溶液（II a）が、苛性ソーダ濃度で0.5～2.0質量%の範囲内にあることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の銀鏡薄膜の形成方法。

5. 被塗装物の表面に請求項1～4のいずれかに記載の銀鏡薄膜の形成方法により銀鏡薄膜を形成する工程と、
該銀鏡薄膜の上に透光性樹脂塗膜を付与する工程とを含むことを特徴とする塗膜の形成方法。

6. 被塗装物の表面にプライマ樹脂層を付与する工程と、

該プライマ樹脂層の表面に請求項 1 記載の銀鏡薄膜の形成方法により銀鏡薄膜を形成する工程と、
該銀鏡薄膜の上に透光性樹脂塗膜を付与する工程とを含むことを特徴とする塗膜の形成方法。

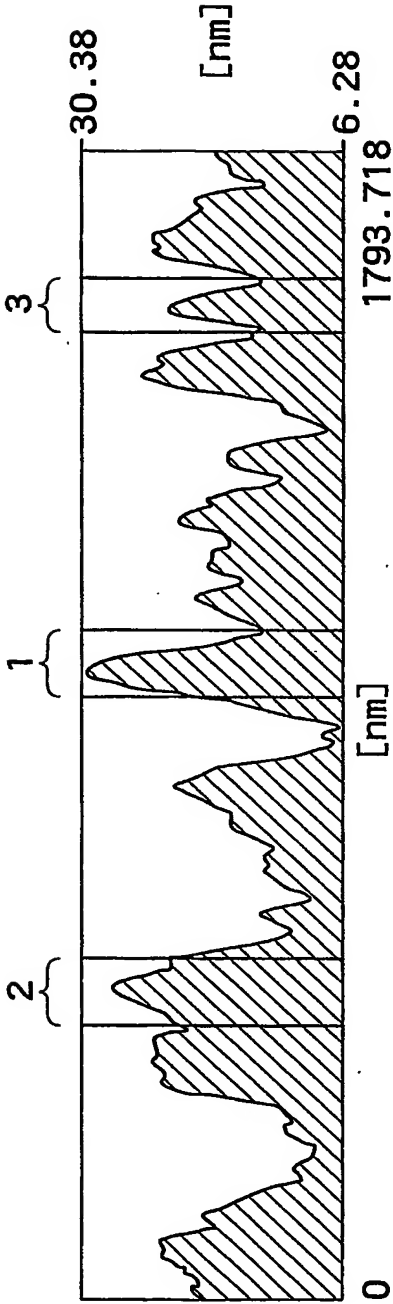
7. 前記プライマ樹脂層と透光性樹脂塗膜とを形成する塗料は、実質的に同一の樹脂成分を含むことを特徴とする請求項 6 記載の塗膜の形成方法。

8. 前記銀鏡塗膜の形成前には、前記プライマ樹脂層を活性化する活性化処理工程を含むことを特徴とする請求項 6 記載の塗膜の形成方法。

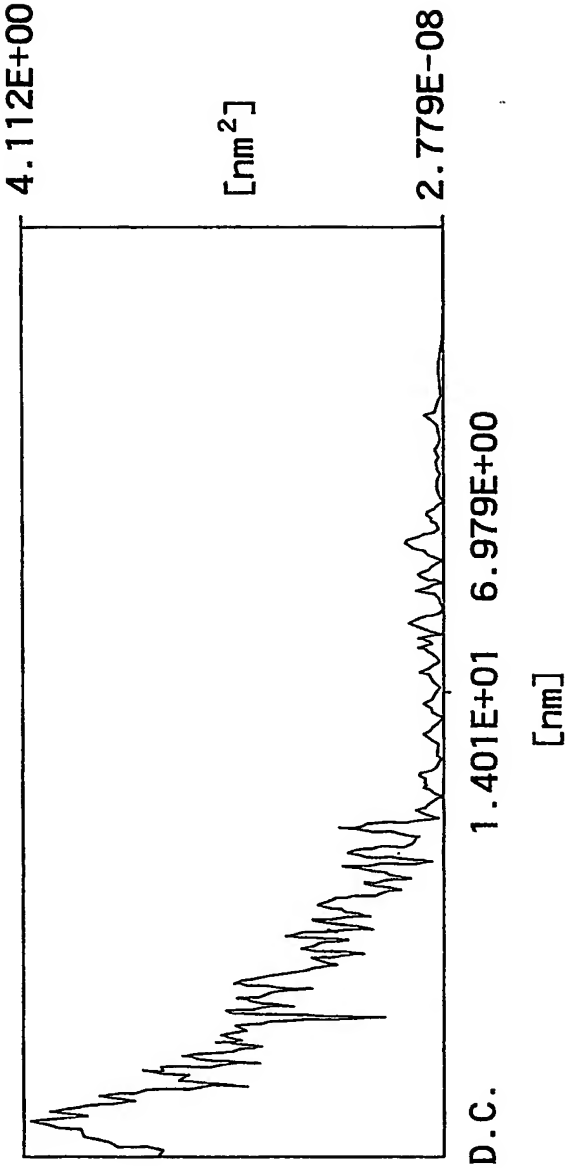
9. 前記被塗装物は、光線透過性であることを特徴とする請求項 5 ～ 8 記載の塗膜の形成方法。

10. 被塗装物の表面にナトリウムを実質的に含まない銀鏡薄膜と、該銀鏡薄膜の上面に付与された透光性樹脂塗膜とを含む銀鏡薄膜を有する塗膜。

第1図

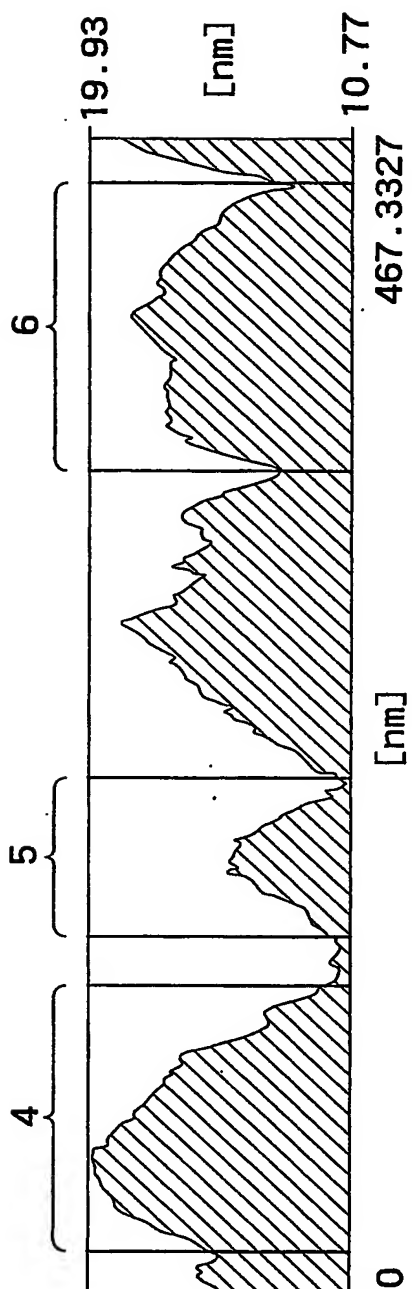


第2図

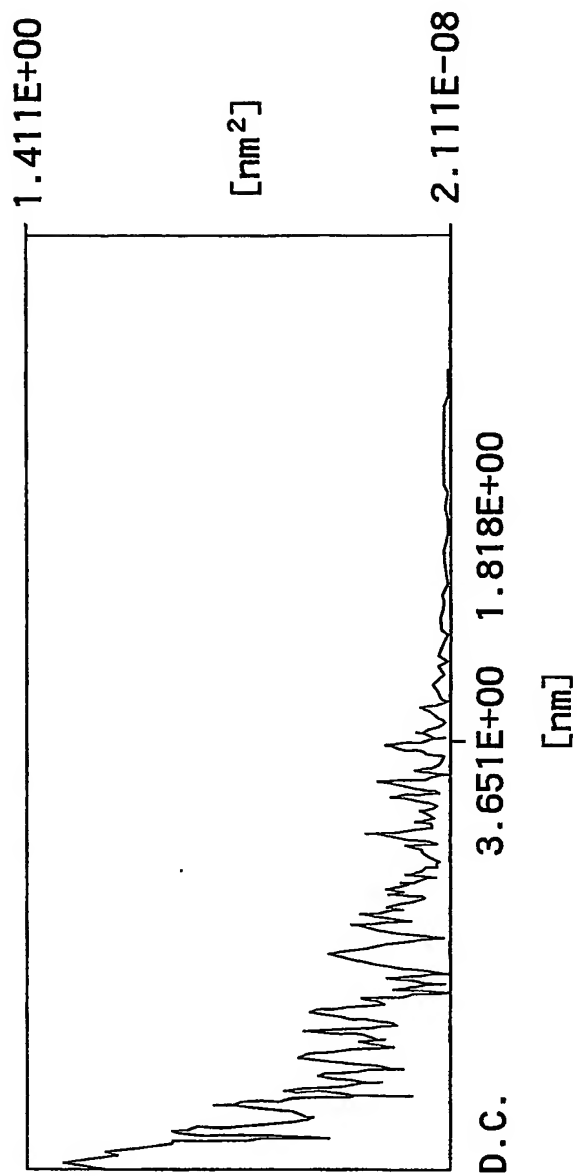


プロファイル表示
:Raw

第3図



第4図



プロファイル表示
:Raw

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C18/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C18/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 6398854 B1 (Central Glass Co., Ltd.), 04 June, 2002 (04.06.02), Claims; examples A, B & JP 2000-234175 A & CN 1267746 A	1, 2, 4 5-10
X Y	US 5716433 A (Central Glass Co., Ltd.), 10 February, 1998 (10.02.98), Claims; examples A, B & JP 9-87858 A	1, 2, 4 5-10
X Y	JP 11-186697 A (Fujifilm Olin Co., Ltd.), 09 July, 1999 (09.07.99), Examples 2 to 4 (Family: none)	1, 2, 4 5-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 December, 2003 (02.12.03)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2003 (16.12.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13837

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-46958 A (Pacific Industrial Co., Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Fig. 1 (Family: none)	5-10
Y	JP 2000-129452 A (Inoac Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Claims (Family: none)	5-10
Y	JP 2000-243119 A (Inoac Corp.), 08 September, 2000 (08.09.00), Claims; Par. No. [0048] (Family: none)	5-10
A	JP 63-34228 B2 (Nihon Hels Industry Corp.), 08 July, 1988 (08.07.88), Claims (Family: none)	3
A	JP 2000-73178 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), (Family: none)	1-10
A	JP 6-49653 A (Kayo Giken Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 February, 1994 (22.02.94), (Family: none)	1-10
A	WO 93/10975 A1 (NAKASHIMA TETSUTO), 10 June, 1993 (10.06.93), & JP 6-38860 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C18/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C23C18/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 6398854 B1 (Central Glass Company, Limited) 2002.06.04, 特許請求の範囲, 実施例A, B & JP 2000-234175 A & CN 1267746 A	1, 2, 4 5-10
X Y	US 5716433 A (Central Glass Company, Limited) 1998.02.10, 特許請求の範囲, 実施例A, B & JP 9-87858 A	1, 2, 4 5-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02.12.03

国際調査報告の発送日

16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治



4E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 11-186697 A (富士フイルムオーリン株式会社) 1999. 07. 09, 実施例2-4 (ファミリーなし)	1, 2, 4 5-10
Y	J P 2001-46958 A (太平洋工業株式会社) 2001. 02. 20, 図1 (ファミリーなし)	5-10
Y	J P 2000-129452 A (株式会社イノアックコーポレーション) 2000. 05. 09, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	5-10
Y	J P 2000-243119 A (株式会社イノアックコーポレーション) 2000. 09. 08, 特許請求の範囲, 段落0048 (ファミリーなし)	5-10
A	J P 63-34228 B2 (日本ヘルス工業株式会社) 1988. 07. 08, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3
A	J P 2000-73178 A (三菱レイヨン株式会社) 2000. 03. 07 (ファミリーなし)	1-10
A	J P 6-49653 A (華陽技研工業株式会社) 1994. 02. 22 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 93/10975 A1 (NAKASHIMA TETSUTO) 1993. 06. 10 & J P 6-38860 A	1-10